

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008458

International filing date: 27 April 2005 (27.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-131433  
Filing date: 27 April 2004 (27.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27. 4. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 2 7 日

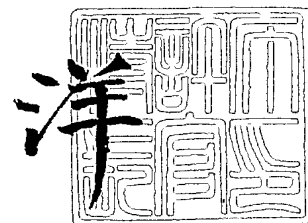
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 3 1 4 3 3  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 1 3 1 4 3 3 ]

出 願 人  
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

2 0 0 5 年 1 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2003-08152  
【提出日】 平成16年 4月27日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B01D 53/94  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
    【氏名】 三浦 真秀  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003207  
    【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社  
    【代表者】 齋藤 明彦  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008268  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

粒子状担体に貴金属が担持された触媒において、該粒子状担体がジルコニア ( $ZrO_2$ ) を主成分とする中心部とセリア ( $CeO_2$ ) を主成分とする外皮部から構成され、かつ該粒子状担体における  $CeO_2$  含有量が 40 mol% 以上 65 mol% 以下であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化用触媒。

**【請求項 2】**

前記粒子状担体における  $CeO_2$  含有量は 45 mol% 以上 55 mol% 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

**【請求項 3】**

前記外皮部に、アルカリ土類金属、Y 及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、請求項 1 及び 2 のいずれかに記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

**【請求項 4】**

前記外皮部に添加される元素は Y 及び Nd の少なくとも一種以上であることを特徴とする、請求項 3 に記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

**【請求項 5】**

前記中心部に、アルカリ土類金属、Y 及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、請求項 1 及び 2 のいずれかに記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

**【請求項 6】**

前記中心部に添加される元素は Y であることを特徴とする、請求項 5 に記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

【書類名】明細書

【発明の名称】内燃機関の排ガス浄化用触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関より排出される排ガスを浄化する触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車等の内燃機関より排出される排ガスのうち、CO（一酸化炭素）、HC（炭化水素）は燃料の不完全燃焼に起因して発生し、又、NO<sub>x</sub>（窒素酸化物）は空気中の窒素の高温酸化により発生する。CO、HC、NO<sub>x</sub>の3成分を同時に浄化する触媒を三元触媒と呼んでおり、具体的には比表面積の大きなアルミナ等の金属酸化物担体に、Pt、Rh、Pd等の貴金属を高分散に担持させた構成を取っている。

【0003】

上記三元触媒によってCO及びHCは酸化されNO<sub>x</sub>は還元されるが、三元触媒が十分に作用するためには酸化性物質と還元性物質の化学量論比が当量であることが重要である。即ち内燃機関における空気／燃料の混合比が最適になっていることが重要であり、この最適状態をストイキ（理論空燃比）と呼んでいる。排ガス組成中の酸化性物質と還元性物質の化学量論比が当量でない場合には、リーン（燃料に対して空気が過剰）又は、リッチ（空気に対して燃料が過剰）と呼ばれる状態となり、この場合の排ガスの浄化には酸化性物質あるいは還元性物質の添加により化学量論比を当量に補正することが望ましい。

【0004】

そこで近年の内燃機関における排ガス浄化用触媒では、排ガス中に含まれる酸素を吸蔵及び放出することが可能なセリア（CeO<sub>2</sub>）等のOSC能（酸素吸蔵能）を有した助触媒を併用する場合が多い。OSC能を有した助触媒により酸化性物質である酸素を、吸蔵又は放出することで酸化性物質と還元性物質の化学量論比を当量に調整し、排ガスを浄化している。

【0005】

上記した助触媒としてのCeO<sub>2</sub>にはOSC能を有しているだけではなく、CeO<sub>2</sub>上に担持された貴金属との親和性が強いため、貴金属のシンタリング（粒成長）を抑制する効果を発現する。しかしながら他の金属酸化物と比較した場合、CeO<sub>2</sub>は1000℃以上の高温雰囲気下において凝集により粗大化するため比表面積が減少し、この凝集に伴いCeO<sub>2</sub>上に担持されている貴金属が移動してシンタリングされるため、CeO<sub>2</sub>自身の耐熱性を改良する手法が必要となっている。

【0006】

この耐熱性を改良するために、特許文献1においては、CeO<sub>2</sub>と耐熱性に優れたジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）を焼成することにより得られた複合酸化物に貴金属を担持することが提案されている。又、特許文献2においては、CeO<sub>2</sub>と耐熱性に優れたZrO<sub>2</sub>からなり、か焼により得られた混合酸化物に貴金属を担持することが提案されている。

【0007】

【特許文献1】特開平10-194742号公報

【特許文献2】特開平6-279027号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1及び2で提案されている技術では、CeO<sub>2</sub>の近傍に耐熱性に優れたZrO<sub>2</sub>が存在するため粒子状担体自身の耐熱性を向上させることができるが、該粒子状担体表面に存在する物質をCeO<sub>2</sub>のみに制御することは困難である。そのため相当量のZrO<sub>2</sub>が該粒子状担体表面に存在し、このZrO<sub>2</sub>表面上に担持された貴金属はCeO<sub>2</sub>表面上に担持された貴金属と比較して親和性が弱いいため凝集による粗大化が起こりやすく、シンタリングの抑制効果が十分でない。よって、高温での排ガス浄化性能が十分に向上しな

い。

【0009】

そこで本発明では、 $ZrO_2$ を主成分とした中心部に $CeO_2$ を主成分とした外皮部を配する粒子状担体に貴金属を担持することで、 $ZrO_2$ による耐熱性向上効果と $CeO_2$ 上に担持された貴金属のシンタリング抑制効果を同時に得ることのできる排ガス浄化触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明では粒子状担体に貴金属が担持された触媒において、該粒子状担体がジルコニア( $ZrO_2$ )を主成分とする中心部とセリア( $CeO_2$ )を主成分とする外皮部から構成され、かつ該粒子状担体における $CeO_2$ 含有量が40mol%以上65mol%以下であることを特徴とする排ガス浄化用触媒を提供する。

【0011】

更に本発明では、前記粒子状担体における $CeO_2$ 含有量を45mol%以上55mol%以下に規定することを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0012】

本発明においては、前記外皮部にアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0013】

本発明においては、前記外皮部に添加される元素はY及びNdの少なくとも一種以上であることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0014】

本発明においては、前記中心部にアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0015】

本発明においては、前記中心部に添加される元素はYであることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0016】

本発明の粒子状担体において、該粒子状担体を作製するための $CeO_2$ ゾルと $ZrO_2$ ゾルの原料となる $CeO_2$ 粉末及び $ZrO_2$ 粉末の粒子径は可能な限り小さいものを使用し、得られる該粒子状担体の粒子径を小さくしておく。該粒子状担体を小さくすることで比表面積は大きくなる。又、該粒子状担体に担持する貴金属においても粒径を小さくして比表面積を大きくしておく。

【発明の効果】

【0017】

本発明の $ZrO_2$ を主成分とする中心部と $CeO_2$ を主成分とする外皮部よりなる粒子状担体において、 $CeO_2$ の含有量を40mol%以上65mol%以下に規定することで、初めて $ZrO_2$ による該中心部が適度に大きくかつ $CeO_2$ は該外皮部が該中心部全体を覆い適度な厚さで層を形成することが可能となる。その結果、 $ZrO_2$ による耐熱性向上と貴金属との親和力が強く凝集を抑制する $CeO_2$ による貴金属のシンタリング抑制の両効果が同時に一定レベル以上で発現される。

【0018】

更に前記粒子状担体における $CeO_2$ 含有量を45mol%以上55mol%以下に規定することで、 $ZrO_2$ による耐熱性向上と、貴金属との親和力が強く凝集を抑制する $CeO_2$ による貴金属のシンタリング抑制の両効果がより高いレベルで同時に発現される。

【0019】

外皮部である $CeO_2$ へアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素を添加することで $CeO_2$ の格子歪が大きくなり、Ceイオンの3価から4価及び4価から3価への電子のやり取りが容易となる。Ceイオンの価数が増加する際には $CeO_2$ の格子サイズは大小に変化するため、酸素の吸蔵/放出特性が良くなりOSC能が向

上した結果として触媒としての性能向上に寄与する。

#### 【0020】

ここで、外皮部である  $\text{CeO}_2$  へ添加される元素は Y 及び Nd の少なくとも一種以上であるときに、上記現象がより発現しやすくなる。

#### 【0021】

一方、中心部である  $\text{ZrO}_2$  にアルカリ土類金属、Y 及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることで、理由が明確でないが耐熱性の向上に寄与している。

#### 【0022】

その際に、中心部である  $\text{ZrO}_2$  に添加される元素は Y であるときに上記効果がより一層明確になる。

#### 【0023】

粒子状担体の比表面積を大きくすることは、同一重量で担持可能な貴金属量をより多くすることを可能とする。又、貴金属の比表面積を大きくすることは、同一重量で排気ガスと接触する面積をより大きくすることを可能とする。即ち、より少量の該粒子状担体と該貴金属の組み合わせで排ガス浄化性能の向上につなげることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0024】

本発明における最適な形態は図 1 に示すように、粒子状担体において  $\text{ZrO}_2$  より形成された中心部 1 に、外皮部 2 の  $\text{CeO}_2$  が該中心部 1 全体を適度な厚さで覆っており、この該粒子状担体に貴金属 3 (Pt) が担持されていることである。更に該粒子状担体の粒径は微小であることが好ましい。本構成の該粒子状担体に微小な貴金属 3 が担持されて成る排ガス浄化用触媒では、高温での耐久試験後においても優れた排ガス浄化性能を有することを確認した。尚、該粒子状担体をハニカム基材にコートしたモノリス触媒においても同様の効果が得られる。

#### 【0025】

本発明の粒子状担体の作製方法は、中心部を構成する成分を含む出発原料と外皮部を構成する成分を含む出発原料が異なる等電点を有していることが前提となり、凝集するタイミングをずらすことで該中心部と該外皮部の二層化状態のものが得られる。即ち酸性で安定なゾル（等電点はアルカリ側にある）とアルカリ性で安定なゾル（等電点は酸性側にある）を混合後、pH を酸性からアルカリ性の順、又はアルカリ性から酸性の順に 2 段階に分けて調整を行う。この pH 調整には一般の酸性溶液及びアルカリ性溶液を用いることが可能である。酸性溶液としては硝酸、塩酸等が挙げられ、アルカリ性溶液としてはアンモニア水、水酸化ナトリウム等が挙げられる。これらの酸性溶液及びアルカリ性溶液を用い、第 1 段階として該中心部を構成する成分の等電点に近い pH に調整して凝集を開始させた後に、第 2 段階として該外皮部を構成する成分の等電点に近い pH に再調整し、既に凝集を始めている成分を核にして凝集、沈降させる。これを乾燥、焼成することにより該中心部と該外皮部からなる該粒子状担体を得られる。このとき各部位に元素を更に添加する場合は、添加したい部位と同じ液性で安定なゾル溶液を作製し、2 種類のゾルに予め混合しておくことが好ましい。

#### 【0026】

上記粒子状担体の中心部と外皮部をより明確に分けて二層化するには、pH 調整の際に、酸性側に調整する場合は等電点を超えてより小さい pH まで、又、アルカリ性に調整する場合は等電点を超えてより大きい pH まで溶液を加えることが好ましい。このように互いの等電点を超えるまで溶液を加えることで、凝集を狙った成分を含んだゾルに対しては電気的中性な領域を通過するため確実に凝集が起り、又、残りのゾルに対してはより安定な領域で存在することになるため、該中心部と該外皮部を構成する主成分の純度をより高くすることが可能となる。

#### 【0027】

次に貴金属の担持は、粒子状担体を蒸留水に分散させ、貴金属溶液を添加、攪拌後に乾燥、焼成させることで可能である。ここで担持する貴金属としては、Pt、Pd、Rh、

Ir、Auから選択される1種以上が好ましく、更にはPt、Pd、Rhの1種以上が好ましく、Ptが最適である。

#### 【0028】

このようにして得られた排ガス浄化用触媒を1mm角のペレット状に成型し、耐久試験として表1に示した1000℃のリッチ雰囲気／リーン雰囲気ガスを60秒毎に交互に切り換えて5時間曝した。この耐久試験は、以下に記載する全実施例及び全比較例における評価前に共通に実施した。

#### 【0029】

触媒性能の評価には表1のリッチ雰囲気／リーン雰囲気ガスを昇温させながら1Hzで交互に繰り返し流し、触媒通過後のガス中に含まれるC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の含有量が投入ガスの50%まで浄化により減少したときの温度を求めた(HC-T50)。又、OSC能(O<sub>2</sub>mol%/CeO<sub>2</sub>-1mol)については、CO(2%)／O<sub>2</sub>(1%)を60秒で交互に切り換え、O<sub>2</sub>流通時のCO<sub>2</sub>発生量より算出した。

#### 【0030】

更に比表面積はBET1点法、Pt粒径は-80℃のCOパルス吸着法により求めた。

#### 【0031】

以下にCeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の最適含有量を検証する。尚以下で用いたCeO<sub>2</sub>ゾル中のCeO<sub>2</sub>粒子径及びZrO<sub>2</sub>ゾル中のZrO<sub>2</sub>粒子径は共に100nm以下であり、作製した粒子状担体の粒径は6μm以下である。又、担持されたPt粒子径は3nm以下であった。

#### 【実施例1】

##### 【0032】

触媒としての構成は、Pt(1wt%)／外皮部CeO<sub>2</sub>-中心部ZrO<sub>2</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=60:40(mol%)とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。

##### 【0033】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル(等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%)、アルカリ性安定ZrO<sub>2</sub>ゾル(等電点pH=3.5、ZrO<sub>2</sub>含有量10.2wt%)を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=60:40(mol%)になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

##### 【0034】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

#### 【実施例2】

##### 【0035】

触媒としての構成は、Pt(1wt%)／外皮部CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-中心部ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=45:52:3(mol%)とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。尚、Yは酸化物として添加する。

##### 【0036】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル(等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%)、アルカリ性安定ZrO<sub>2</sub>ゾル(等電点pH=3.5、ZrO<sub>2</sub>含有量10.2wt%)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量15wt%)を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=45:52:3(mol%)となるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

##### 【0037】



このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt 4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

#### 【実施例3】

##### 【0038】

触媒としての構成は、Pt(1wt%)／外皮部CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—中心部ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50:47:3(mol%)とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。尚、Yは酸化物として添加する。

##### 【0039】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル(等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%)、アルカリ性安定ZrO<sub>2</sub>ゾル(等電点pH=3.5、ZrO<sub>2</sub>含有量10.2wt%)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量15wt%)を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50:47:3(mol%)になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

##### 【0040】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt 4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

#### 【実施例4】

##### 【0041】

触媒としての構成は、Pt(1wt%)／外皮部CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—中心部ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=55:42:3(mol%)とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。尚、Yは酸化物として添加する。

##### 【0042】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル(等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%)、アルカリ性安定ZrO<sub>2</sub>ゾル(等電点pH=3.5、ZrO<sub>2</sub>含有量10.2wt%)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量15wt%)を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=55:42:3(mol%)になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

##### 【0043】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt 4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

#### 【比較例1】

##### 【0044】

触媒としての構成は、Pt(1wt%)／ZrO<sub>2</sub>とし、粒子状担体はZrO<sub>2</sub>粉末のみとする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。

##### 【0045】

ZrO<sub>2</sub>粉末を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt 4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

#### 【比較例2】

## 【0046】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / 外皮部  $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  - 中心部  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  とし、粒子状担体の組成は、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 25 : 72 : 3$  (mol%) とする。評価項目は比表面積、Pt 粒子径、HC-T50 とする。尚、Y は酸化物として添加する。

## 【0047】

酸性安定  $\text{CeO}_2$  ゼル (等電点 pH = 8.5、 $\text{CeO}_2$  含有量 15wt%)、アルカリ性安定  $\text{ZrO}_2$  ゼル (等電点 pH = 3.5、 $\text{ZrO}_2$  含有量 10.2wt%)、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  ゼル ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  含有量 15wt%) を、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 25 : 72 : 3$  (mol%) になるように混合し、この混合ゼルに pH = 3.0 になるまで  $\text{HNO}_3$  水溶液を添加後、pH = 11.0 になるまで  $\text{NH}_3$  水溶液を添加した。その後 120℃ で 24 時間乾燥し、700℃ で 5 時間焼成した。

## 【0048】

このようにして得られた粒子状担体を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、Pt が重量にして 1wt% となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し 1 時間攪拌後、120℃ で 24 時間乾燥し、500℃ で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

[比較例 3]

## 【0049】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / 外皮部  $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  - 中心部  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  とし、粒子状担体の組成は、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 75 : 22 : 3$  (mol%) とする。評価項目は比表面積、Pt 粒子径、HC-T50 とする。尚、Y は酸化物として添加する。

## 【0050】

酸性安定  $\text{CeO}_2$  ゼル (等電点 pH = 8.5、 $\text{CeO}_2$  含有量 15wt%)、アルカリ性安定  $\text{ZrO}_2$  ゼル (等電点 pH = 3.5、 $\text{ZrO}_2$  含有量 10.2wt%)、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  ゼル ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  含有量 15wt%) を、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 75 : 22 : 3$  (mol%) になるように混合し、この混合ゼルに pH = 3.0 になるまで  $\text{HNO}_3$  水溶液を添加後、pH = 11.0 になるまで  $\text{NH}_3$  水溶液を添加した。その後 120℃ で 24 時間乾燥し、700℃ で 5 時間焼成した。

## 【0051】

このようにして得られた粒子状担体を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、Pt が重量にして 1wt% となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し 1 時間攪拌後、120℃ で 24 時間乾燥し、500℃ で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

[比較例 4]

## 【0052】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) /  $\text{CeO}_2$  とし、粒子状担体は  $\text{CeO}_2$  粉末のみとする。評価項目は比表面積、Pt 粒子径、HC-T50 とする。

## 【0053】

$\text{CeO}_2$  粉末を 6 倍の重量の蒸留水に分散し、Pt が重量にして 1wt% となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し 1 時間攪拌後、120℃ で 24 時間乾燥し、500℃ で 2 時間焼成した。この製法で得られた触媒を 1mm 角のペレット状に成型して評価に用いた。

## 【0054】

実施例 1 から 4 及び比較例 1 から 4 についての評価結果を表 2 及び図 2 から 4 に示す。表 2 には  $\text{CeO}_2$  含有量による SSA (比表面積)、Pt 粒子径そして触媒性能の目安となる HC-T50 をまとめた。又、図 2 には  $\text{CeO}_2$  含有量と SSA の関係を、図 3 には  $\text{CeO}_2$  含有量と Pt 粒子径の関係を、そして図 4 には  $\text{CeO}_2$  含有量と HC-T50 の関係をまとめた。

## 【0055】

実施例1の粒子状担体はCeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>のみから構成され、又、実施例2から4及び比較例1から4の粒子状担体はCeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>から構成された外皮部と中心部の各々にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加して検討した。よって実施例1と実施例2から4及び比較例1から4のデータを単純に比較することができないため、図2から4には実施例1の結果は記載しない。

## 【0056】

表2に示した結果より、実施例1ではY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加なしでも比較例よりHC-T50が低くなっていることが確認できるが、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することで比表面積はより大きく、Pt粒子径はより小さく、そしてHC-T50はより低くなり、すべての評価項目において向上していることが分かる。又、図3及び4より、粒子状担体におけるCeO<sub>2</sub>の含有量が40mol%以上65mol%のとき、ZrO<sub>2</sub>による耐熱性向上と、CeO<sub>2</sub>による貴金属のシンタリング抑制の両効果が同時に一定レベル以上で発現され、更にCeO<sub>2</sub>によるOSC能も寄与することから、排ガス浄化用触媒として優れた特性が得られることが分かる。その中でも図4からも分かるように、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が3mol%添加された粒子状担体においてCeO<sub>2</sub>含有量が45mol%以上55mol%以下のときにHC-T50が最も低くなり、触媒として優れている。

## 【0057】

以下に添加元素による効果を検証する。尚以下で用いたCeO<sub>2</sub>ゾル中のCeO<sub>2</sub>粒子径及びZrO<sub>2</sub>ゾル中のZrO<sub>2</sub>粒子径は共に100nm以下であり、作製した粒子状担体の粒径は5μm以下である。又、担持されたPt粒子径は3nm以下であった。

## 【実施例5】

## 【0058】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / 外皮部CeO<sub>2</sub>+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 中心部ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、該粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:2:2 (mol%)とする。調査項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。尚、Y及びNdは酸化物として添加する。

## 【0059】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル (等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%)、アルカリ性安定Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合ゾル (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量5wt%、複合ゾル含有量10.2wt%)、硝酸ネオジウムを、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:2:2 (mol%)になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

## 【0060】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt 4.4wt%) を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

## 【実施例6】

## 【0061】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) / 外皮部CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 中心部CeO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、該粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4 (mol%)とする。調査項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。尚、Yは酸化物として添加する。

## 【0062】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル (等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%)、アルカリ性安定Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合ゾル (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量5wt%、複合ゾル含有量10.2wt%)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量15wt%) を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4 (mol%)になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHN

0.3水溶液を添加後、 $\text{pH}=11.0$ になるまで $\text{NH}_3$ 水溶液を添加した。その後 $120^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し、 $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。

#### 【0063】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt 4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、 $120^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し、 $500^\circ\text{C}$ で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

〔比較例5〕

#### 【0064】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) /  $\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ とし、粒子状担体の組成は、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Nd}_2\text{O}_3 = 58 : 38 : 4$  (mol%)とする。調査項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。尚、Ndは酸化物として添加する。

#### 【0065】

蒸留水に硝酸セリウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ネオジウムを、 $\text{Ce} : \text{Zr} : \text{Nd} = 58 : 38 : 4$  (mol%)になるように混合し、攪拌、溶解し、 $\text{pH}=9.0$ となるまで $\text{NH}_3$ 水溶液を添加した。その後 $120^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し、 $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。

#### 【0066】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt 4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、 $120^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し、 $500^\circ\text{C}$ で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

〔比較例6〕

#### 【0067】

触媒としての構成は、Pt (1wt%) /  $\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ とし、粒子状担体の組成は、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 58 : 38 : 4$  (mol%)とする。調査項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。尚、Yは酸化物として添加する。

#### 【0068】

蒸留水に硝酸セリウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸イットリウムを、 $\text{Ce} : \text{Zr} : \text{Y} = 58 : 38 : 4$  (mol%)になるように混合し、攪拌、溶解し、 $\text{pH}=9.0$ となるまで $\text{NH}_3$ 水溶液を添加した。その後 $120^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し、 $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。

#### 【0069】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt 4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、 $120^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し、 $500^\circ\text{C}$ で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

#### 【0070】

表3及び図5から8を用いて実施例1と実施例5、6及び比較例5、6との結果について以下にまとめる。表3には外皮部と中心部よりなる粒子状担体の各部位に元素を添加した場合と複合酸化物担体に元素を添加した場合のSSA(比表面積)、Pt粒子径、OSC能そして触媒性能の目安となるHC-T50をまとめた。又、図5には担体構成と添加元素によるSSAの違いを、図6には担体構成と添加元素によるPt粒子径の違いを、図7には担体構成と添加元素によるOSC能の違いを、そして図8には担体構成と添加元素によるHC-T50の違いをまとめた。

#### 【0071】

まず実施例5及び6と実施例1についてまとめる。実施例6の粒子状担体は、実施例1の粒子状担体の外皮部と中心部に $\text{Y}_2\text{O}_3$ を添加した構成である。実施例6は、実施例1

と比較してPtのシンタリングが更に抑制されてPt粒子径は10nm以下とより小さく、又、OSC能もより向上した結果、触媒性能を示すHC-T50もより低い温度となっている。又、実施例5では該粒子状担体の該外皮部と該中心部にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加し該外皮部には更にNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加している。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した結果、実施例5は実施例6よりPt粒子径が更に小さくなりOSC能もより向上し、触媒性能を示すHC-T50もより低い温度となっている。以上より、排ガス浄化用触媒の担体においては外皮部にはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が添加されおり、かつ中心部にはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が添加されている方が触媒性能はより優れていることが分かる。YとNd以外では、Mg、Ca、Sr、Baのアルカリ土類金属及びLa、Pr、Sm、Eu、Gdの希土類元素の添加によっても同様な効果が得られる。

#### 【0072】

次に実施例5及び6と比較例5及び6についてまとめる。OSC能では差が確認できないが、実施例5及び6では粒子状担体の外皮部の主成分がCeO<sub>2</sub>であるためPtのシンタリングがより抑制されてPt粒子径は10nm以下と小さい。結果として触媒性能を示すHC-T50はより低い温度となり、排ガス浄化用触媒の担体としては複数の酸化物が一体となったものより、外皮部と中心部の構成をとっている方が高温特性は優れていることが分かる。

#### 【0073】

【表1】

表1 ガス成分

	N <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	CO (%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (ppmC)*1	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
リッチガス	bal.	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	bal.	10	2200	0.81	2500	0.00	1.70	10

\*1:炭素の量のみの濃度

#### 【0074】

【表2】

表2 CeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の最適含有量の検討結果

	CeO <sub>2</sub> 量 (mol%)	SSA*1 (m <sup>2</sup> /g)	Pt粒子径 (nm)	HC-T50 (°C)
実施例1	60	18	15	287
実施例2	45	26	9	255
実施例3	50	25	9	256
実施例4	55	23	8	258
比較例1	0	28	53	301
比較例2	25	25	46	297
比較例3	75	12	17	289
比較例4	100	9	21	291

\*1: BET1点法により求めた比表面積

注) 実施例1のみY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加をしておらず組成が異なることから図2から4には記載しない

#### 【0075】

【表 3】

表3 添加元素による効果の検討結果

	組成	SSA*1 (m <sup>2</sup> /g)	Pt粒子径 (nm)	OSC (O <sub>2</sub> mol/Cemol)	HC-T50 (°C)
実施例5	外皮 (Ce,Nd,Y)O <sub>x</sub> - 中心部 (Zr,Y)O <sub>x</sub>	27	7	1.2	251
実施例6	外皮 (Ce,Y)O <sub>x</sub> - 中心部 (Zr,Y)O <sub>x</sub>	28	9	1.0	255
参考(実施例1)	外皮 CeO <sub>2</sub> - 中心部 ZrO <sub>2</sub>	18	15	0.5	287
比較例5	(Ce,Zr,Nd)O <sub>x</sub>	25	17	1.2	281
比較例6	(Ce,Zr,Y)O <sub>x</sub>	27	16	1.2	283

\*1: BET1点法により求めた比表面積

## 【図面の簡単な説明】

## 【0076】

【図1】 本発明の担体形状と貴金属の担持状態を示す概略図である。

【図2】 CeO<sub>2</sub>量による比表面積の変化を示す図である。【図3】 CeO<sub>2</sub>量によるPt粒子径の変化を示す図である。【図4】 CeO<sub>2</sub>量による触媒性能 (HC-T50) を示す図である。

【図5】 添加元素による比表面積の変化を示す図である。

【図6】 添加元素によるPt粒子径の変化を示す図である。

【図7】 添加元素による触媒性能 (OSC能) を示す図である。

【図8】 添加元素による触媒性能 (HC-T50) を示す図である。

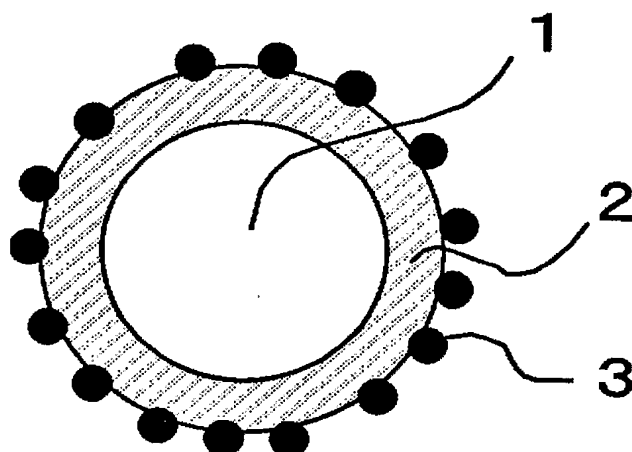
## 【符号の説明】

## 【0077】

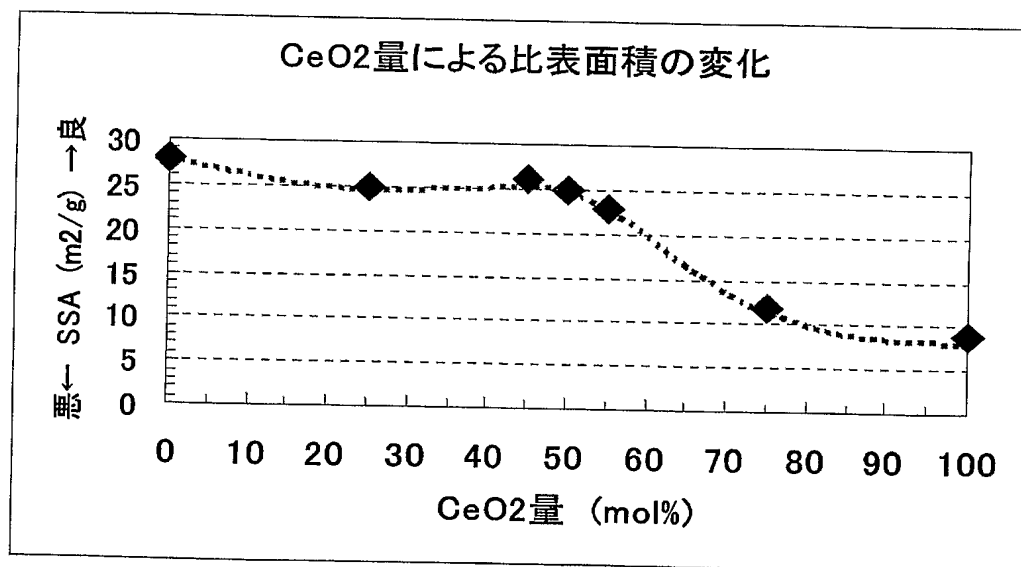
- 1 粒子状担体中心部
- 2 粒子状担体外皮部
- 3 貴金属

【書類名】 図面

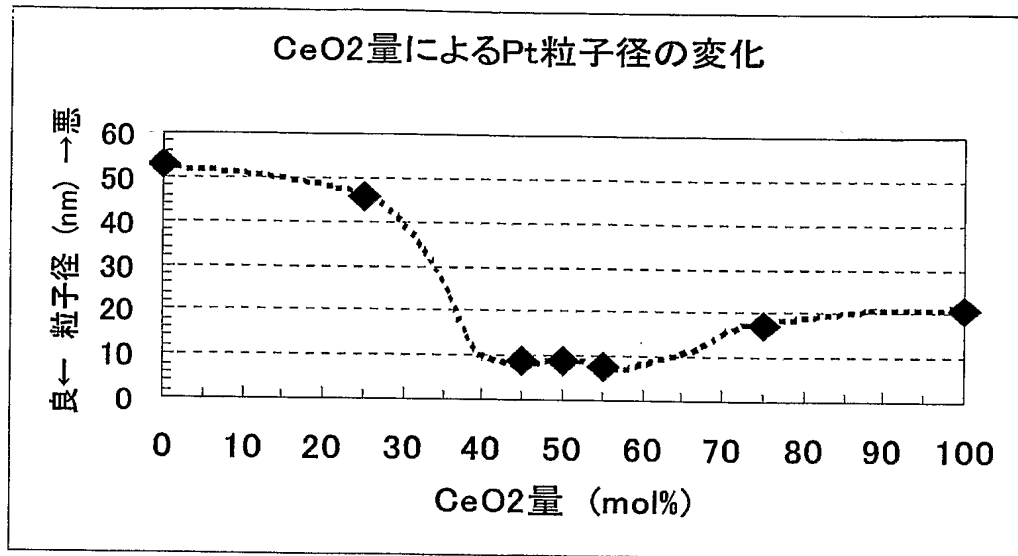
【図 1】



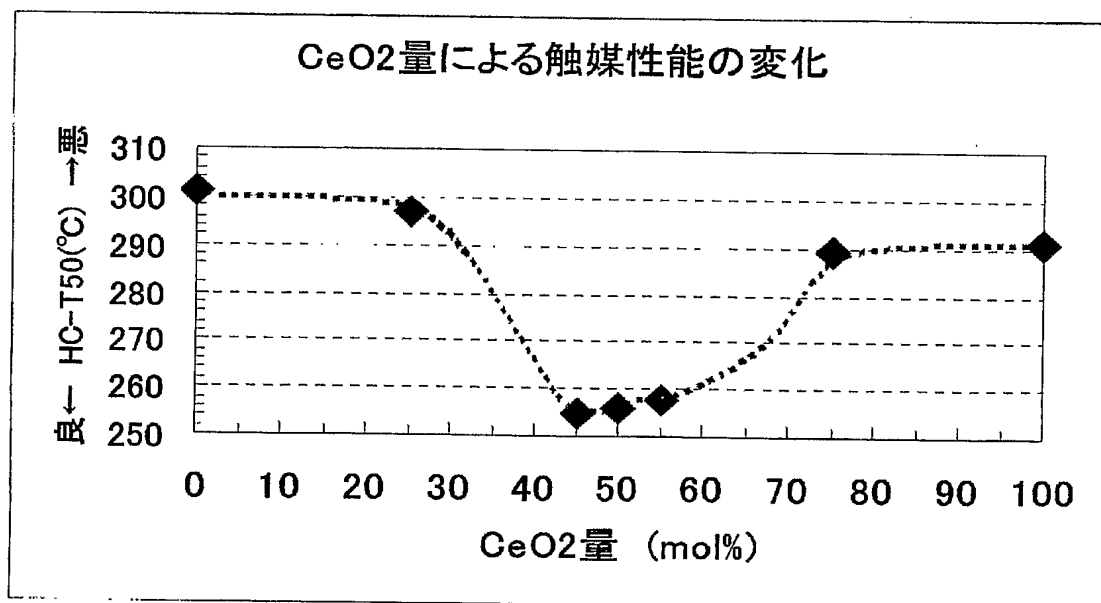
【図 2】



【図 3】

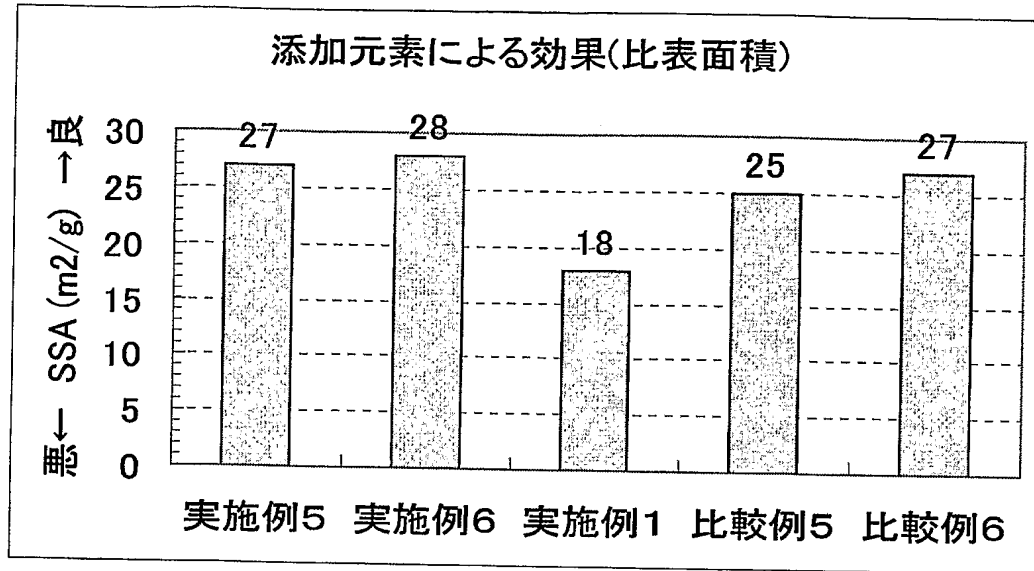


【図 4】

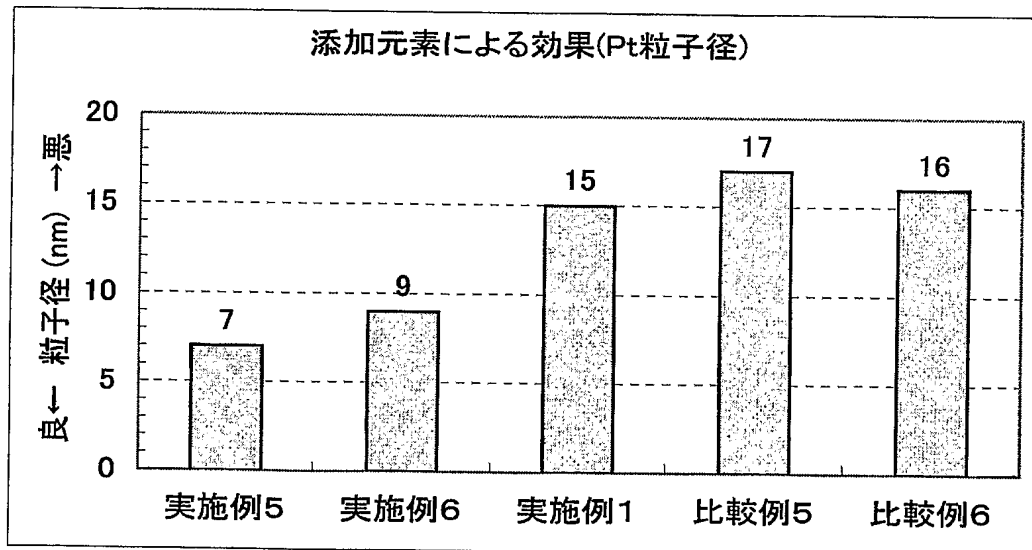




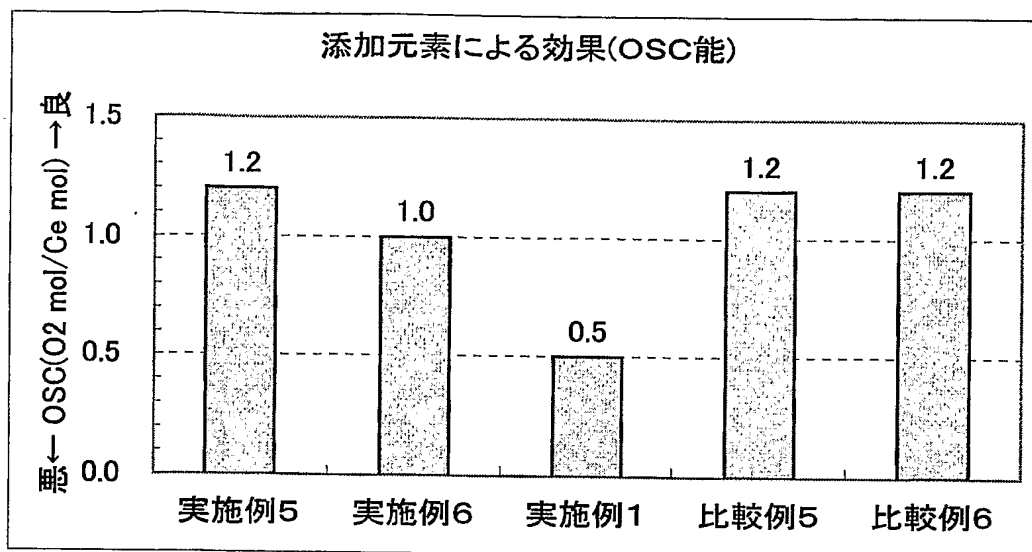
【図 5】



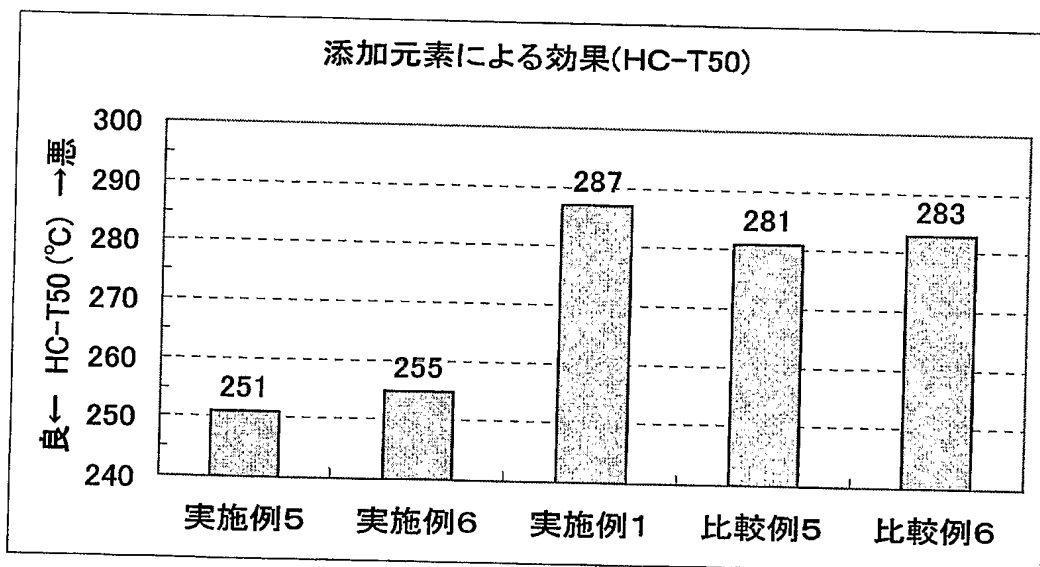
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性向上と貴金属のシタリング抑制を同時に発現させる。

【解決手段】

等電点の異なるジルコニア ( $ZrO_2$ ) ゾルとセリア ( $CeO_2$ ) ゾルから成る混合ゾルに薬液を加えて pH を調整し、 $ZrO_2$ 、 $CeO_2$  の順で凝集させることで、 $ZrO_2$  を主成分とする中心部と  $CeO_2$  を主成分とする外皮部よりなる粒子状担体を得られる。この製造方法により得られる該粒子状担体における  $CeO_2$  の含有量を 40 mol% 以上 65 mol% に制御することで、 $ZrO_2$  による耐熱性向上と、 $CeO_2$  による貴金属のシタリング抑制の両効果が同時に一定レベル以上で発現される。又、該粒子状担体の作製時に  $Y_2O_3$  と  $Nd_2O_3$  を添加することで耐熱性と OSC 能がより一層向上する。以上より  $Y_2O_3$  と  $Nd_2O_3$  を添加した該粒子状担体に貴金属を担持することで、耐熱性が向上した排ガス浄化用触媒が得られる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 3 1 4 3 3
受付番号	5 0 4 0 0 7 2 4 3 1 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 4 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【手数料の表示】

【納付金額】 16,000円

特願 2 0 0 4 - 1 3 1 4 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 2 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社